

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-043889

(43)Date of publication of application : 12.03.1982

(51)Int.Cl.

C23F 7/04  
// C23C 9/00

(21)Application number : 55-119373

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 28.08.1980

(72)Inventor : SAWARAKI YOSHIATSU  
YOSHIKAWA KUNIIHIKO  
FUJINO MASAKATSU  
MURAYAMA JUNICHIRO

## (54) CARBURIZING PREVENTING METHOD FOR HEAT RESISTANT STEEL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve carburizing resistance, by heating high Cr austenite-containing heat resistant steel in atmosphere on a specific condition to form a compact oxidized film with a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> base on the surface.

CONSTITUTION: If a pipe material of austenite-containing stainless steel containing 20W35% Cr is used in an atmosphere containing carbon at a high temperature, it is carburized in its surface part and it is deteriorated in toughness and damaged. To prevent this damage, the pipe material is preoxidation-treated in atmosphere on the condition meeting formula I to form a compact oxidized film with a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> base on the surface. Thus, the surface of the heat resistant steel is prevented from being carburized and damaged. In formula I, T shows a preoxidation temperature (° K), t a preoxidation time (min) and  $T \leq 1,300^\circ \text{ K}$ .

(1)  
0  
/  
X  
0  
/  
&  
A  
.  
B  
+  
7  
7  
5  
)  
T

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-43989

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 23 F 7/04

// C 23 C 9/00

識別記号

庁内整理番号

7537-4K

6737-4K

⑬ 公開 昭和57年(1982)3月12日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 耐熱鋼の浸炭防止方法

⑮ 特 願 昭55-119373

⑯ 出 願 昭55(1980)8月28日

⑰ 発 明 者 榎木義淳

尼崎市西長洲本通1丁目3番地  
住友金属工業株式会社中央技術  
研究所内

⑱ 発 明 者 吉川州彦

尼崎市西長洲本通1丁目3番地  
住友金属工業株式会社中央技術  
研究所内

⑲ 発 明 者 藤野允克

尼崎市西長洲本通1丁目3番地  
住友金属工業株式会社中央技術  
研究所内

⑳ 発 明 者 村山順一郎

尼崎市西長洲本通1丁目3番地  
住友金属工業株式会社中央技術  
研究所内

㉑ 出 願 人 住友金属工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

㉒ 代 理 人 弁理士 穂上照忠

明 細 書

1. 発明の名称

耐熱鋼の浸炭防止方法

2. 特許請求の範囲

Cr 20~35%含有するオーステナイト系耐熱  
鋼に下記式

$$T(577 + \log t) \geq 810 \times 10^3$$

但し、 $T \leq 1300^\circ\text{K}$

T: 予備酸化温度( $^\circ\text{K}$ )

t: 予備酸化時間(分)

を満足する条件下で大気中予備酸化を施し、前  
記耐熱鋼表面に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を主成分とする緻密な  
Cr系酸化皮膜を形成させることを特徴とする  
耐熱鋼の耐浸炭性を向上させる方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はオーステナイト系耐熱鋼の浸炭防止  
方法に関する。

従来、エチレンプラント・クラッキングテニ  
ープ等の化学装置用材料には 25Cr-20Ni 鋼

鋼等の Cr-Ni 系オーステナイト鋼を材質とす  
る遠心鋳造管が一般に使用されている。

しかしながら、近年収率向上のために高温化  
指向が強くなっていることから特に 1000℃  
以上の高温でカーボンを含む還元性雰囲気下で  
は苛酷な浸炭性条件による損傷事故が多い。

一方、耐浸炭性改善には表面酸化皮膜が大き  
く寄与することが知られており、特開昭 49-  
54222 号公報に開示されているように、S1  
の含有量を 0.9~2.9% に高めることにより、  
表面に S1 系酸化物を形成させることが提案さ  
れているが、S1 含有量を増加させると溶接性  
が悪くなるという欠点がある。

さらにこの欠点を改良する方法として例えば  
特開昭 53-64833 号公報に開示されてい  
るように、25Cr-25Ni 低 S1 系耐熱鋼にお  
いて 1000℃ 附近の大気中で 100 時間以上  
の予備酸化を行なうことにより、表面に S1 系  
酸化物を形成させることが提案されている。し  
かしながら、低 S1 系耐熱鋼の表面に S1 系酸

化物を形成させるのは容易でなく、高温度、長時間の予備酸化を必要とするため処理費の高騰を招来し、実用的でない。又、 $1000^{\circ}\text{C}$ 附近でも特に $1300^{\circ}\text{C}$ ( $1050^{\circ}\text{C}$ )をこえる予備酸化処理では皮膜効果の点から好ましくない。Mn、Fe、Ni等を含有するスピネル型酸化皮膜も同時に形成されやすくなるため耐浸炭性の点から充分でない。

本発明は、上記欠点を解決するためになされたもので、耐浸炭性改善には鋼の表面に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を主成分とする緻密なCr系酸化皮膜を形成させるのが有効であり、又一方、スピネル型酸化皮膜は高温になる程形成されやすく、低温側では形成されにくくなることに着目して、 $1000^{\circ}\text{C}$ 以上の使用条件での耐浸炭性が高Si耐熱鋼と同等あるいはそれ以上の性能を有し、且つ、溶接性の点からは高Si耐熱鋼よりもすぐれたオーステナイト系耐熱鋼の耐浸炭性改善方法を提供することを目的としたものである。

すなわちこの発明は、特に $1000^{\circ}\text{C}$ 以上の

而酸化皮膜厚さは、予備酸化温度 $T$ の上昇および時間 $t$ の増加に伴ない成長することから、温度 $T$ と時間 $t$ のパラメーターを $T(C + \lg t)$ (但し $C$ は定数)で表わすことができ、パラメーター定数 $C$ の選択に際しては、種々実験の結果最適値 $\lg t$ を決定したものである。

又、予備酸化時の温度 $T$ の上限を $1300^{\circ}\text{C}$ としたのは、 $1300^{\circ}\text{C}$ を超える高温では表面皮膜効果の点から好ましくないスピネル型酸化皮膜がしだいに形成されやすくなり、Cr含有量増加の効果が小さくなるからである。

又、 $T(C + \lg t)$ の値を $8/0 \times 10^3$ 以上とした理由は、 $8/0 \times 10^3$ 未満ではCr系表面酸化皮膜の膜厚が薄くなり、耐浸炭性改善の効果を充分発揮することが出来ないからである。

このように予備酸化処理により一旦 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を主成分とする緻密なCr系表面酸化皮膜を形成させると、使用時の温度が $1000^{\circ}\text{C}$ 以上の高温であつても耐浸炭性改善に大きく寄与するも

高温雰囲気で使用されるCrを20~35%含有し、通常のSi量(1%以下)を含有するオーステナイト系耐熱鋼においてその使用前に下記式

$$T(C + \lg t) \geq 8/0 \times 10^3$$

但し、 $T \leq 1300^{\circ}\text{C}$

$T$ : 予備酸化温度( $^{\circ}\text{C}$ )

$t$ : 予備酸化時間(分)

を満足する予備酸化条件で大気中予備酸化を施し、表面に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を主成分とする緻密なCr系酸化皮膜を形成させることにより、耐浸炭性を改善することの特徴とする方法である。

本発明において、Cr含有量を20~35%とした理由は、20%未満では耐浸炭性改善に有効な $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を主成分とするCr系表面酸化皮膜を形成させることができず、また35%を超えると安定したオーステナイト相を得ることが困難となるからである。

尚、上記式において $T(C + \lg t)$ を得るに至つた理由は、予備酸化時に形成される表

のである。以下本発明の実施例について説明する。

#### 実施例

表1に表わした供試鋼①のオーステナイト系耐熱鋼を大気溶製、鍛造後熱間押出、冷間抽伸した外径 $\phi 27.3$ 肉厚 $2.7$ の鋼管を $1250^{\circ}\text{C}$ に加熱、水冷の溶体処理を施した。又、比較のために用いた供試鋼②は $1000^{\circ}\text{C}$ 以上での耐浸炭性にすぐれた外径 $\phi 27.3$ 肉厚 $1.1$ の高Siオーステナイト系耐熱遠心鋳造鋼管である。

前記供試鋼①②鋼管の肉厚中央部から、厚さ $6$ 、幅 $20$ 、長さ $30$ の試験片を機械加工にて作製し、エメリー紙 $\#600$ にて表面研摩仕上げを行ない予備酸化および浸炭の試験片とした。

予備酸化の条件は表2に示すとおりであり、A、B、C、D、Eが比較例であり、F、G、H、I、Jは本発明例である。

このような条件で予備酸化を施した試験片を

用いて、 $1100^{\circ}\text{C}$ で300時間の固体浸炭試験を行なつた。固体浸炭剤としては直径2mm長さ4mmのピレット状 $\text{BaCO}_3$ +木炭を重量比3:2に配合したものを用いて浸炭処理を行ない、A～Jまでの試験片の炭素分析を行ない試験前後の炭素増加量 $\Delta C$ (%)を表2に表わす。

又、表2の予備酸化条件による表面酸化皮膜の形成状態をI M M A線分析により行ない、表面酸化皮膜中に含まれるCr濃度とMn濃度の比(Mn/Cr比)によるスピネル型酸化物の形成状態を表2に表わす。

表2から明らかなように本発明条件で予備酸化を実施した本発明例F、G、H、I、Jは、炭素増加量は比較例A、B、C、Dに比し $1/2 \sim 1/3$ 程度に減少し比較例Eの高Siオーステナイト系耐熱鋼と同等あるいはそれ以上の耐浸炭性を保持していることがわかる。

又、Mn/Cr比について、比較例B、Cでは本発明例Fの場合と同等の値を示しているが、 $T(577+450)$ の値が下限値 $510 \times 10^3$ より

小さく、浸炭抑制に充分な酸化皮膜厚さが得られてないため炭素増加量が多くなっている。

一方、予備酸化の上限温度 $1200^{\circ}\text{K}$ を超えた温度で予備酸化を実施した比較例Dの場合は、スピネル型酸化物が著しく多くなるために皮膜効果が得られず浸炭量が増加しているものである。

本発明は以上述べたように、材質を変更することなく使用前に大気中予備酸化を実施することにより耐浸炭性を著しく向上させることが出来るため、工業的価値が極めて高い。

表 1

(予備酸化温度) $^{\circ}\text{C}$	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Al	B	Mg
①	0.34	0.46	1.10	0.016	0.006	15.3	15.2	0.30	0.37	0.004	0.007
②	0.50	1.90	1.02	0.013	0.007	15.34	15.87	-	-	-	-

表 2

		予備酸化条件		浸炭試験結果		
		温度 $\times$ 時間	$T(577+450)$ 値	炭素増加量 $\Delta C$ (%)	酸化皮膜中のMn/Cr比	皮膜厚 $\mu$
比較例	A	予備酸化なし	—	0.90	—	—
	B	$873^{\circ}\text{K}$ ( $600^{\circ}\text{C}$ ) $\times 60$ 時間	$7.99 \times 10^3$	0.70	0.113	0.15
	C	$973^{\circ}\text{K}$ ( $700^{\circ}\text{C}$ ) $\times 5$ 時間	$20.3 \times 10^3$	0.60	0.130	0.30
	D	$1273^{\circ}\text{K}$ ( $1000^{\circ}\text{C}$ ) $\times 5$ 分	$2.88 \times 10^3$	0.75	0.396	1.05
	E	予備酸化なし	—	0.30	—	—
本発明例	F	$973^{\circ}\text{K}$ ( $700^{\circ}\text{C}$ ) $\times 10$ 時間	$2.33 \times 10^3$	0.32	0.138	0.45
	G	$1073^{\circ}\text{K}$ ( $800^{\circ}\text{C}$ ) $\times 60$ 分	$2.34 \times 10^3$	0.30	0.165	0.65
	H	$1173^{\circ}\text{K}$ ( $900^{\circ}\text{C}$ ) $\times 10$ 分	$2.34 \times 10^3$	0.30	0.195	0.80
	I	$1273^{\circ}\text{K}$ ( $1000^{\circ}\text{C}$ ) $\times 40$ 分	$2.88 \times 10^3$	0.38	0.306	0.65
	J	$1273^{\circ}\text{K}$ ( $1000^{\circ}\text{C}$ ) $\times 5$ 分	$2.33 \times 10^3$	0.37	0.206	0.70